

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11349381
PUBLICATION DATE : 21-12-99

APPLICATION DATE : 08-06-98
APPLICATION NUMBER : 10158906

APPLICANT : HITACHI METALS LTD;

INVENTOR : FUKUZAWA HIROSHI;

INT.CL. : C04B 35/584 C23C 14/34

TITLE : SILICON NITRIDE SINTERED COMPACT AND SPUTTER TARGET COMPRISING THE SAME

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicon nitride sintered compact having denseness with much effect with respect to cleaning of sputter target and operation efficiency, capable of extremely reducing the occurrence of thermal stress cracking in sputtering.

SOLUTION: This silicon nitride sintered compact comprises 0.3-40 mol.% of the total of magnesium(Mg) of yttrium(Y) calculated as magnesium oxide(MgO) or yttrium oxide(Y_2O_3) and has ≥ 40 W(m.K) coefficient of thermal conductivity at a normal temperature, ≥ 600 MPa three-point flexural strength at a normal temperature and $\geq 96\%$ relative density when the true density is 100%.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-349381

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 4 B 35/584

C 0 4 B 35/58

1 0 2 C

C 2 3 C 14/34

C 2 3 C 14/34

A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-158908

(71) 出願人 000005083

(22) 出願日 平成10年(1998)6月8日

日立金属株式会社

東京都港区芝浦一丁目2番1号

(72) 発明者 今村 寿之

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 祖父江 昌久

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 福沢 宏

福岡県北九州市若松区北浜一丁目9番1号
日立金属株式会社若松工場内

(54) 【発明の名称】 窒化ケイ素焼結体およびそれからなるスパッタターゲット

(57) 【要約】

【課題】 スパッタターゲットの洗浄および作業能率の点で効果が大きい緻密質であるとともに、スパッタ時の熱応力割れの発生を著しく軽減させる窒化ケイ素焼結体を提供する。

【解決手段】 マグネシウム (Mg) またはイットリウム (Y) を酸化マグネシウム (MgO) または酸化イットリウム (Y₂O₃) 換算で、その合計量が0.3~40 mol%含有し、常温における熱伝導率が40W/(m・K)以上、常温における3点曲げ強度が600MPa以上、真密度を100%としたときの相対密度が96%以上であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 マグネシウム(Mg)またはイットリウム(Y)を酸化マグネシウム(MgO)または酸化イットリウム(Y_2O_3)換算で、その合計量が0.3~40mol%含有し、常温における熱伝導率が40W/(m·K)以上、常温における3点曲げ強度が600MPa以上、真密度を100%としたときの相対密度が96%以上であることを特徴とする窒化ケイ素焼結体。

【請求項2】 酸化マグネシウムを含有するとともに、酸化イットリウムを0.1mol%以上含有することを特徴とする請求項1に記載の窒化ケイ素焼結体。

【請求項3】 アルミニウム(Al)を酸化アルミニウム(Al_2O_3)換算で、0.1mol%以下含有することを特徴とする請求項1または2に記載の窒化ケイ素焼結体。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれかに記載の窒化ケイ素焼結体からなることを特徴とするスパッタターゲット。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、スパッタターゲットをはじめとしてパワー半導体用基板、発熱素子用ヒートシンクなどの電子部品用部材や、一般機械器具用部材、溶融金属用部材、熱機関用部材などの構造部品用部材として幅広く利用できる、高い強度と熱伝導率を有する窒化ケイ素焼結体に関するものである。特に、その窒化ケイ素焼結体からなるスパッタターゲットに関する。

【0002】

【従来の技術】窒化ケイ素焼結体は強度や靱性に優れるため機械部品への適用が進んでいるが、一方でサーマルヘッドなどの保護膜の形成に用いられるスパッタターゲットなど電子部品用素材にも適用されている。

【0003】従来の窒化ケイ素焼結体製のスパッタターゲットとして、例えば特開平3-248861号公報に開示されたものがある。一般に、スパッタターゲットは緻密質であることが望ましい。その主な理由は、ターゲット内部に気孔を持つものに比べて洗浄が容易で塵などの不純物を除去しやすいため、またスパッタ装置に取り付けた後、装置内の雰囲気は短時間で高真空にでき作業能率が良くなるためである。

【0004】しかしながら、窒化ケイ素焼結体製のスパッタターゲットは、緻密質にするとスパッタ時の熱入力によりターゲットが割れやすい問題があった。前記公報によれば、ターゲットの密度が理論密度の95%を超えると、ターゲットを貼り付けたバックングプレートとの熱膨張差により熱応力割れが発生しやすくなることが記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこの問題に鑑みてなされたものであり、スパッタターゲットの洗浄お

よび作業能率の点で効果が大きい緻密質であるとともに、スパッタ時の熱応力割れの発生を著しく軽減させうる窒化ケイ素焼結体を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の窒化ケイ素焼結体は、マグネシウム(Mg)またはイットリウム(Y)を酸化マグネシウム(MgO)または酸化イットリウム(Y_2O_3)換算で、その合計量が0.3~40mol%含有し、常温における熱伝導率が40W/(m·K)以上、常温における3点曲げ強度が600MPa以上、真密度を100%としたときの相対密度が96%以上であることを特徴とする。

【0007】本発明において、熱伝導率は60W/(m·K)以上がより好ましい。また、3点曲げ強度は700MPa以上がより好ましい。

【0008】また、酸化マグネシウムを含有するとともに、酸化イットリウムを0.1mol%以上含有することが望ましい。さらには、アルミニウム(Al)を酸化アルミニウム(Al_2O_3)換算で、0.1mol%以下に抑えることが望ましい。

【0009】上記本発明の窒化ケイ素焼結体からなるスパッタターゲットは、後述の効果を発揮し本発明の特徴を活かした好適な部材である。

【0010】

【作用】スパッタターゲットはスパッタ表面に粒子が衝突して発熱する。この熱による過熱を防止するため、通常、スパッタターゲットの裏面に貼り付けた銅製のバックングプレートを手冷することが行われている。このような熱の発生と冷却に伴いスパッタターゲットには熱応力が発生し、これが大きくなるとスパッタターゲットが割れることがある。

【0011】割れの発生にはスパッタ時の入熱量、スパッタターゲットの相対密度、スパッタターゲットとバックングプレートとの熱膨張率の差、スパッタ雰囲気ガスの種類および圧力など多くの因子が関与している。これらの因子を考慮して個々のケースについて試行しながら割れの発生しづらい条件を設定していたのが実情である。前述のとおり、窒化ケイ素焼結体製のスパッタターゲットでは、その素材を比較的多孔質にすることが割れの防止に効くのは知られている。

【0012】本発明者らは窒化ケイ素焼結体製のスパッタターゲットにおいて、その熱伝導率、強度および相対密度が熱応力割れに及ぼす影響を調査した。その結果、常温において熱伝導率が40W/(m·K)以上、3点曲げ強度が600MPa以上あれば、緻密質のものでも熱応力割れが起きないが判った。

【0013】熱伝導率が40W/(m·K)未満では、スパッタターゲット内部の温度勾配が大きくなって割れやすくなる。また、3点曲げ強度が600MPa未満では熱応力割れが生じやすい。

【0014】熱伝導率 $40\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上、3点曲げ強度 600 MPa 以上の特性を兼備する窒化ケイ素焼結体製のスパッタターゲットは、従来では不都合とされた相対密度 96% 以上であっても、通常のスパッタの条件では熱応力割れを生じないことが多くの試験で明らかとなった。

【0015】相対密度が 96% 未満であると、スパッタターゲット中に存在する気孔が連通した孔となりやすい。この連通孔は、スパッタターゲットの研削加工時に発生する細かな加工砥石の塵や研削液成分の溜り場となる。このため、スパッタターゲットの研削加工後に水や有機溶媒に浸漬して超音波洗浄しても、気孔内部に滞留した塵や不純物成分を完全に除去しきれない。塵や不純物成分を完全に除去しきれない状態でスパッタすると、不純物が雰囲気中に放出され、純度の高い良質な被膜を形成することが難しくなる。

【0016】さらに、スパッタターゲットをスパッタ装置に取り付けた後、装置内を真空引きする際に、スパッタターゲットに連通孔が存在すると、真空度を高めることが困難であったり、長時間を要したりする不具合を生じる。

【0017】本発明のスパッタターゲットは、相対密度が 96% 以上であるため連通孔が殆ど存在せず、塵や不純物成分による汚染や真空引きの際の不具合は生じない。

【0018】本発明のスパッタターゲットを製造する方法は、特に制限はなく通常の窒化ケイ素の製造に用いられる成形、焼結、機械加工などのプロセスを適用できる。また、バックングプレートに貼り付ける方法も公知の手段を適用すればよい。

【0019】本発明の窒化ケイ素焼結体は高い熱伝導率を有することが最大の特徴である。高い熱伝導率を達成するには、マグネシウムまたはイットリウムを酸化マグネシウムまたは酸化イットリウム換算で、その合計量が $0.3\sim 40\text{ mol}\%$ 含有するのが好ましい。

【0020】マグネシウムおよびイットリウムは、焼結助剤として用いられ、窒化ケイ素原料粉末の緻密焼結に有効である。これらの元素は、窒化ケイ素焼結体を構成する第1のマイクロ組織成分である窒化ケイ素結晶(Si_3N_4 結晶)に対する固溶度が小さいので、窒化ケイ素結晶、ひいては窒化ケイ素焼結体の熱伝導率を高い水準に保つことができる。

【0021】窒化ケイ素結晶に対する固溶度が小さく、焼結助剤としての効果があれば、マグネシウムやイットリウムに限らず本発明を実現するための元素として使用することができる。

【0022】好ましくない含有元素として、例えばアルミニウム(Al)が挙げられる。アルミニウムは窒化ケイ素結晶に固溶しやすく、熱伝導率を低下させる。酸化物(Al_2O_3)換算で $0.1\text{ mol}\%$ 以下に抑えるのが

望ましい。

【0023】マグネシウムまたはイットリウムを酸化マグネシウムまたは酸化イットリウム換算で、その合計量が $0.3\text{ mol}\%$ 未満では、焼結時の緻密化作用が不十分となり、相対密度 96% 以上を得られない。 $40\text{ mol}\%$ を超えると、窒化ケイ素焼結体の第2のマイクロ組織成分である熱伝導率の低い粒界相の量が過剰となり、スパッタターゲットの熱伝導率が $40\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 未満となる。したがって、これらの酸化物はその合計量で $0.3\sim 40\text{ mol}\%$ 含有することが好ましい。

【0024】酸化イットリウムの添加量は、 $0.1\text{ mol}\%$ 未満ではマイクロ組織が粗大化して強度が低下するため、 $0.1\text{ mol}\%$ を下まわらないことがより好ましい。

【0025】本発明の窒化ケイ素焼結体製のスパッタターゲットは、例えば磁気記録装置のMRヘッドやGMRヘッドなどに用いられる電気絶縁膜や、熱転写プリンタのサーマルヘッドなどに用いられる耐摩耗性被膜の形成に好適である。

【0026】スパッタして得られる被膜は、本質的に高熱伝導の特性をもつとともに、スパッタレートも十分高くでき、被膜の電氣的絶縁耐圧が高いものとなる。このため、本発明のスパッタターゲットで形成したMRヘッドやGMRヘッド用の電気絶縁性被膜は、高熱伝導、高耐電圧の特性を有するので、素子の高発熱密度化や絶縁性被膜の薄膜化が図れる。また、本発明のスパッタターゲットで形成したサーマルヘッド用の耐摩耗性被膜は、窒化ケイ素の特性により耐摩耗性が良好であることはもとより、高熱伝導性のため熱抵抗が小さくできるので印字速度を高めることができる。

【0027】本発明の窒化ケイ素焼結体は、スパッタターゲットとしてスパッタ時に生じる熱応力割れに対して高い耐性を示すことを述べたが、これは本発明の窒化ケイ素焼結体自体が熱応力に対して高い耐性を示すもので、スパッタターゲット以外にも耐熱衝撃性の高い材料として幅広く利用できるものである。

【0028】電子部品用部材としては、高熱伝導・高強度の特性を生かして、パワー半導体用基板、マルチチップモジュール用基板などの各種基板、あるいはペルチェ素子用伝熱板、各種発熱素子用ヒートシンク部材などに適用できる。

【0029】構造部品用部材としては、アルミニウムや亜鉛などの金属溶解の分野で用いられるヒータチューブ、ストーク、ダイカストスリーブ、溶湯攪拌用回転インペラ、ラドル、熱電対保護管などに適用できる。また、アルミニウム、亜鉛などの熔融金属連続めっきラインで用いられるシンクロール、サポートロール、軸受、軸などに適用することにより、急激な加熱や冷却に対して割れづらい部材となり得る。また、鉄鋼あるいは非鉄の加工分野では、圧延ロール、スキーズロール、ガイド

ローラ、線引きダイスなどに用いられ、被加工物との接触時の熱伝導性が良好なため、摩耗を少なく、熱応力割れを生じづらくできる。その他、各種の熱交換器部品や熱機関部部品などに適用できる。

【0030】

【発明の実施の形態】第1の実施例

焼結助剤として平均粒径0.2 μ mの酸化マグネシウム(MgO)粉末、平均粒径0.3 μ mの酸化イットリウム(Y₂O₃)粉末および平均粒径0.3 μ mの酸化アルミニウム(Al₂O₃)粉末のなかから選ばれる1種ないし2種以上の焼結助剤用粉末の所定量を、平均粒径0.5 μ mの窒化ケイ素(Si₃N₄)粉末に添加し、エタノール中でボールミルにより粉碎、混合した。ついで真空乾燥後、ふるいを通して造粒し、黒鉛型に充填して、これを1700℃、2気圧、窒素ガス雰囲気中で3時間、ホットプレス焼結した。

【0031】得られた窒化ケイ素焼結体から直径102mm×厚さ8mmのスパッタターゲットを研削加工などにより作製した。また、同じ焼結体から直径10mm×厚さ3mmの熱伝導率および密度測定用の試験片、縦3mm×横4mm×長さ40mmの3点曲げ試験片を採取した。

【0032】熱伝導率はレーザフラッシュ法により室温での熱伝導率を測定した。密度はマイクロメータによる寸法測定と重量測定の結果から求めた。3点曲げ強度は室温での3点抗折試験を行い測定した。

【0033】また、密度測定用試験片を水中に浸漬したときの浮力変化の有無より連通孔の有無を調べた。すなわち、浮力が時間経過とともに減少する場合、浸水が有り連通孔の存在が判定できる。

【0034】窒化ケイ素焼結体製のスパッタターゲットのスパッタ時の熱応力割れに対する耐性を評価するため、ターゲットを銅製のバックングプレートに低融点合金を用いて接合し、高周波マグネロン型のスパッタ装置に取り付け、アルゴン(Ar)雰囲気中で、出力2kWでスパッタを行った。そして、スパッタ後のスパッタターゲットを観察して割れの有無を調査した。

【0035】また、比較例として、熱伝導率、3点曲げ強度、相対密度の異なる窒化ケイ素焼結体の評価を同様に行った。本発明の実施例および比較例について、表1に焼結助剤の添加量(mol%)を示す。表1において、焼結助剤を除く残部は窒化ケイ素である。表2に測定結果を示す。表2において、浸水が無しは○、有りは×、またスパッタ後の割れが無しは○、有りは×で示す。

【0036】

表1

	焼結助剤の添加量 (mol%)			
	MgO	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	合計
実施例1	30	10	0	40
実施例2	18	4	0	22
実施例3	17	18	0	35
比較例1	0	10	25	35
比較例2	10	0	25	35
比較例3	0	0	22	22

【0037】

表2

	熱伝導率 (W/m·K)	曲げ強度 (MPa)	相対密度 (%)	浸水	割れ
実施例1	42	610	96	○	○
実施例2	115	960	99	○	○
実施例3	80	1020	99	○	○
比較例1	20	760	97	○	×
比較例2	24	650	96	○	×
比較例3	18	530	93	×	×

【0038】本発明の実施例1～3は、いずれも熱伝導率が40W/(m·K)以上、3点曲げ強度が600MPa以上、相対密度が96%以上を満足するものである。これらはスパッタによる割れが発生せず、浸水テストでの浸水を認めず連通孔がなく良好であった。

【0039】比較例1～3では焼結助剤として酸化アルミニウムを添加したものをを用いた。このため、熱伝導率は低下し、いずれも24W/(m·K)以下である。これらはスパッタにより割れを生じた。比較例1および比較例2のように3点曲げ強度が600MPaを超えたものでも熱伝導率が低いと割れを生じた。

【0040】第2の実施例

焼結助剤として平均粒径0.2 μ mの酸化マグネシウム粉末、平均粒径0.3 μ mの酸化イットリウム粉末の所定量を、平均粒径0.5 μ mの窒化ケイ素粉末に添加し、その後の処理を第1の実施例と同様に行うことにより、焼結助剤の添加量が異なる窒化ケイ素焼結体を作製し、同じく第1の実施例と同様の試験・評価を行った。ただし、第2の実施例では、スパッタ時の出力を第1の実施例の2kWに加え、より大きな熱応力が発生する3kWについても実施した。

【0041】表3に焼結助剤の添加量(mol%)を示す。表3において、焼結助剤を除く残部は窒化ケイ素である。表4に測定結果を示す。表4において、浸水が無しは○、有りは×、またスパッタ後の割れが無しは○、有りは×で示す。

【0042】

表3

	焼結助剤の添加量 (mol%)		
	MgO	Y ₂ O ₃	合計
実施例21	0	0.3	0.3
実施例22	0	4.0	4.0
実施例23	0.2	0.1	0.3
実施例24	0.3	0	0.3
実施例25	1.0	2.0	3.0
実施例26	2.0	5	2.5
実施例27	2.0	1.0	3.0
実施例28	4.0	0	4.0
比較例21	0	0	0
比較例22	0.1	0.1	0.2
比較例23	2.0	3.0	5.0
比較例24	3.0	3.0	6.0

【0043】

表4

	熱伝導率 (W/m K)	曲げ強度 (MPa)	相対密度 (%)	浸水	割れ 出力2kW	割れ 出力3kW
実施例21	80	710	96	○	○	○
実施例22	70	800	98	○	○	○
実施例23	60	1000	98	○	○	○
実施例24	60	800	97	○	○	○
実施例25	100	1010	99	○	○	○
実施例26	120	950	99	○	○	○
実施例27	100	960	99	○	○	○
実施例28	50	610	99	○	○	×
比較例21	8	380	75	×	○	×
比較例22	65	680	94	×	○	×
比較例23	38	590	99	○	×	×
比較例24	25	510	99	○	×	×

【0044】酸化マグネシウムおよび酸化イットリウム焼結助剤の添加量の合計量を0.3～4.0mol%の範囲内にした本発明の実施例21～28は、いずれも熱伝導率が40W/(m・K)以上、3点曲げ強度が600MPa以上、相対密度が96%以上満足するものである。これらは浸水テストでの浸水を認めず連通孔がなかった。また、出力2kWのスパッタ後に割れの発生は認められなかった。出力を3kWに高めたときには、実施例28のみが割れを生じた。実施例21～27は熱伝導率が60W/(m・K)以上、3点曲げ強度が710MPa以上、相対密度が96%以上を有し特に熱応力に対して耐性が高いことが示される。

【0045】酸化イットリウムを0.1mol%含有する実施例23での3点曲げ強度は1000MPaあり、

酸化イットリウムを含有しない実施例24での3点曲げ強度に比較して25%高く、酸化イットリウムと酸化マグネシウムの同時添加がより好ましいことが判る。

【0046】比較例21～24は、焼結助剤の添加量の合計量が0.3mol%未満であったり、4.0mol%を超えるものであるが、浸水またはスパッタ後に割れを生じ不具合な結果であった。

【0047】

【発明の効果】本発明によれば、高熱伝導・高強度・緻密質の窒化ケイ素焼結体をうることができ、これにより、熱応力割れを生じずらい窒化ケイ素焼結体ならびに窒化ケイ素スバクターゲットを提供することができる。